



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>B01D 53/94, B01J 35/00, 23/34, 23/656</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/67883</b> (43) Date de publication internationale: 16 novembre 2000 (16.11.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01208 (22) Date de dépôt international: 4 mai 2000 (04.05.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/05869 7 mai 1999 (07.05.99) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): FAURECIA INDUSTRIES [FR/FR]; 276, rue Louis Blériot, F-92100 Boulogne (FR). RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). RENAULT [FR/FR]; 34, quai du Point du Jour, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOULY, Christophe [FR/FR]; 32, rue Cuvier, F-25700 Valentigney (FR). PONTIER, Thierry [FR/FR]; 18, rue Saint-Claude, F-17000 La Rochelle (FR). SARDA, Christian [FR/FR]; 2, Impasse Des Cerisiers, F-25230 Dasle (FR). BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 33, avenue Raymond Poincaré, F-75116 Paris (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de l'Isle, F-92800 Puteaux (FR). MORAL, Najat [FR/FR]; 29, place Guillaume Apollinaire, F-91240 Saint-Michel-sur-Orge (FR). GUYON, Marc [FR/FR]; 27,	avenue de la République, Bât. A3, F-91290 Arpajon (FR). BERT, Christian [FR/FR]; 14, rue des Quatre Vents, F-91360 Epinay-sur-Orge (FR). (74) Mandataire: JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR). (81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: PURIFYING COMPOSITION WITH NOX TREATMENT AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST GASES (54) Titre: COMPOSITION D'EPURATION AVEC TRAITEMENT DES NOx DES GAZ D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE (57) Abstract <p>The invention concerns a composition for purifying exhaust gases of an internal combustion engine capable of consuming fuel with lean air-fuel ratios comprising means adsorbing the NO<sub>x</sub> present in the exhaust gases, in the presence of excess oxygen and releasing the adsorbed NO<sub>x</sub> when the oxygen concentration of the exhaust gases decreases. The invention is characterised in that the NO<sub>x</sub> adsorbing means comprise in combination: a first composition comprising a support and an active phase, the active base being based on manganese and at least another element A selected among alkalines and alkaline-earths, the manganese and element A being chemically bound; a second composition comprising a support and an active phase based on manganese and at least another element B selected among alkalines, alkaline-earths and rare earths, said second composition having or being capable of having a specific surface area of at least 80 m<sup>2</sup>/g after being calcined at 800 °C, and furthermore, a reducing and/or three-way catalyst function is incorporated in the NO<sub>x</sub> adsorbing means.</p> (57) Abrégé <p>Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres comprenant des moyens absorbant les NO<sub>x</sub> présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO<sub>x</sub> absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO<sub>x</sub> comprennent une association: d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, la manganèse et l'élément A étant chimiquement liés; d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 80 m<sup>2</sup>/g après une calcination de 8 heures à 800 °C, et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée aux moyens absorbant les NO<sub>x</sub>.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Composition d'épuration avec traitement des NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne.

La présente invention concerne les compositions de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.

Dans les systèmes d'échappement de véhicules automobiles, on utilise des catalyseurs pour convertir le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> produits au cours du fonctionnement du moteur, en gaz  
5 mieux acceptables pour l'environnement.

Lorsque le moteur fonctionne avec un rapport air/combustible stoechiométrique ou légèrement riche, c'est-à-dire entre environ 14,7 et 14,4 des catalyseurs contenant du palladium, du platine et du rhodium ou des mélanges  
10 ou alliages de ces métaux sont capables de convertir efficacement les trois familles de gaz simultanément.

De tels catalyseurs sont souvent appelés catalyseurs trois voies.

Pour permettre de réaliser des économies de combustible, il est cependant souhaitable de faire fonctionner les moteurs dans des conditions de  
15 combustion pauvre dans lesquelles le rapport air/combustible est supérieur à 14,7 et généralement compris entre 19 et 27.

Les catalyseurs trois voies sont capables de convertir le monoxyde de carbone et les hydrocarbures mais ne sont pas efficaces pour la réduction des NO<sub>x</sub> produits pendant un fonctionnement à combustion pauvre.

En effet, les catalyseurs à trois voies traditionnels requièrent des proportions très strictes entre les agents oxydants et les agents réducteurs et ne peuvent donc traiter par conversions catalytiques les NO<sub>x</sub> des gaz d'échappement lorsque ces derniers présentent un excès d'oxygène.  
20

Pour résoudre ce problème, on a développé des dispositifs d'épuration des gaz d'échappement comportant des pièges à NO<sub>x</sub>. Le principe de ces dispositifs, notamment celui décrit dans le brevet EP-560 991, est d'absorber les NO<sub>x</sub> produits lors du fonctionnement du moteur en mélange pauvre.  
25

Cette absorption des NO<sub>x</sub> est obtenue en faisant traverser un monolithe imprégné de substances absorptrices par le flux des gaz d'échappement s'échappant des chambres de combustion. Ces substances sont principalement  
30 formées d'éléments alcalins ou alcalino-terreux et de catalyseurs d'oxydation. Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, préalablement oxydés en NO<sub>2</sub> par des catalyseurs appropriés tels que le platine, sont absorbés à la surface des éléments alcalins ou alcalino-terreux par formation de nitrates.

La capacité et la durée de stockage sont forcément limitées, ce qui impose d'effectuer périodiquement des régénérations, couramment appelées purges. Elles ont pour double objectif de libérer les  $\text{NO}_x$  ainsi piégés et de réduire les oxydes d'azote en composés non polluants (azote).

5            Cette étape de purge se déroule grâce à une stratégie moteur adaptée permettant de générer un milieu à faible teneur en oxygène et contenant des quantités importantes d'agents réducteurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ou  $\text{HC}$ ). La réduction des  $\text{NO}_x$  est alors assurée par l'ajout d'une fonction réductrice, souvent à base de platine ou de rhodium, sur le monolithe.

10           On sait que certains matériaux alcalins tels que le baryum, le potassium ou le strontium en combinaison avec du platine sont capables d'emmâgasi-  
ner ou d'absorber des oxydes d'azote dans des conditions d'excès d'oxygène.

Ces pièges à  $\text{NO}_x$  sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité d'éliminer les  $\text{NO}_x$  des gaz d'échappement de moteurs à combustion

15           pauvre.

De tels systèmes d'épuration des gaz d'échappement, s'ils permettent bien d'obtenir des efficacités compatibles avec les niveaux nécessaires pour atteindre les normes législatives, par un fonctionnement adapté des alternances entre les phases d'absorption et les phases dites de régénération, présentent un  
20           certain nombre d'inconvénients.

Il est apparu que les pièges à  $\text{NO}_x$  actuellement connus présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils requièrent des niveaux élevés de métaux précieux puisque ces métaux précieux participent à la fois aux réactions de stockage des  $\text{NO}_x$  et à leur réduction. Ils sont donc très chers à fabriquer.

25           Par ailleurs, les pièges à  $\text{NO}_x$  actuels sont très sensibles à un empoisonnement par le soufre (issu du soufre initialement présent dans le carburant). En effet, les oxydes de soufre se substituent du fait de la présence des catalyseurs d'oxydation, par un procédé très similaire à celui responsable de la formation de nitrates, aux oxydes de  $\text{NO}_x$  à la surface des éléments alcalins et alcali-  
30           no-terreux. L'activité de piégeage diminue alors graduellement au cours du temps et il est nécessaire de développer des stratégies de purge du soufre, stratégies fortement consommatrices d'agents réducteurs et en particulier de carburant.

## 3

On a donc mis au point des pièges à  $\text{NO}_x$  comprenant un support poreux et des catalyseurs comprenant le manganèse et le potassium.

Le support poreux peut être réalisé en alumine, en un oxyde de cérium, en un oxyde de zirconium, ou en zéolite.

- 5            On a déjà prévu d'associer un piège à  $\text{NO}_x$  du type décrit ci-dessus, un catalyseur trois voies placé dans une ligne d'échappement en amont du piège à  $\text{NO}_x$ .

10           Dans un tel agencement, le catalyseur trois voies étant monté près du moteur, chauffe rapidement et assure une conversion efficace des émissions en démarrage à froid.

          Ensuite, lorsque le moteur est chaud, le catalyseur trois voies élimine les hydrocarbures, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote des gaz d'échappement pendant le fonctionnement stoechiométrique et les hydrocarbures et le monoxyde de carbone pendant le fonctionnement à combustion pauvre.

- 15           Le piège à  $\text{NO}_x$  placé en aval du catalyseur trois voies intervient lorsque la température des gaz d'échappement lui permet d'atteindre une efficacité maximale.

          On a également envisagé de placer un catalyseur trois voies en aval du piège à  $\text{NO}_x$ .

- 20           Le fait de placer dans une ligne d'échappement un piège à  $\text{NO}_x$  et un catalyseur trois voies en amont et/ou en aval de celui-ci, nécessite pour ces composés des conditionnements à inclure dans une ligne d'échappement de façon séparée, ce qui accroît l'encombrement du système et par conséquent son prix de revient.

- 25           L'invention vise à créer une composition de traitement des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne qui tout en étant d'une efficacité accrue par rapport aux compositions connues soit d'un prix de revient réduit en particulier en ce qui concerne son conditionnement en vue de son incorporation dans une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

- 30           Elle a donc pour objet une composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres comprenant des moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les  $\text{NO}_x$  absorbés lorsque la concentration en oxy-

gène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  comprennent une association :

- d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés,

- d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  après une calcination de 8 heures à  $800^\circ\text{C}$ , et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée aux moyens absorbant les  $\text{NO}_x$ .

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention :

- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée aux compositions absorbant les  $\text{NO}_x$  sous une même formulation catalytique,

- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée aux compositions absorbant les  $\text{NO}_x$  sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre.

Pour l'ensemble de la description, on entend par terres rares les éléments du groupe constitué par l'Yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Par ailleurs, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Les moyens absorbant les  $\text{NO}_x$  pour moteur à combustion pauvre, se caractérisent par l'association de deux compositions spécifiques qui vont maintenant être décrites plus en détail.

Ces compositions comprennent un support et une phase active. Le terme support doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition, le ou les éléments majoritaires et/ou soit sans activité catalytique ni activité de piégeage propre, soit présentant une activité catalytique ou de piégeage non équivalente à celle de la phase active; et sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase active ou supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase active ou supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

La première composition est décrite ci-dessous.

Cette composition comprend une phase active qui est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux. Comme élément alcalin, on peut citer plus particulièrement le sodium et le potassium. Comme élément alcalino-terreux, on peut mentionner notamment le baryum. Comme la composition peut comprendre un ou plusieurs éléments A, toute référence dans la suite de la description à l'élément A devra donc être comprise comme pouvant s'appliquer aussi au cas où il y aurait plusieurs éléments A.

Par ailleurs, les éléments manganèse et A sont présents dans cette première composition sous une forme chimiquement liée. On entend par là qu'il y a des liaisons chimiques entre le manganèse et l'élément A résultant d'une réaction entre eux, ces deux éléments n'étant pas simplement juxtaposés comme dans un simple mélange. Ainsi, les éléments manganèse et A peuvent être présents sous la forme d'un composé ou d'une phase de type oxyde mixte.

Ce composé ou cette phase peuvent notamment être représentés par la formule  $A_xMnyO_{2+y}$  (1) dans laquelle  $0,5 < y/x < 6$ . Comme phase ou composé de formule (1) on peut citer à titre d'exemple ceux du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, busserite ou lithiophorite. Le composé peut être éventuellement hydraté. Le composé peut par ailleurs avoir une structure lamellaire de type  $CdI_2$ . La formule (1) est donnée ici à titre illustratif, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention si le

composé présentait une formule différente dans la mesure bien entendu où le manganèse et l'élément A seraient bien chimiquement liés.

L'analyse par RX ou par microscopie électronique permet de mettre en évidence la présence d'un tel composé.

- 5 Le degré d'oxydation du manganèse peut varier entre 2 et 7 et, plus particulièrement entre 3 et 7.

Dans le cas du potassium, cet élément et le manganèse peuvent être présents sous la forme d'un composé de type  $K_2Mn_4O_9$ . Dans le cas du baryum, il peut s'agir d'un composé de type  $BaMnO_3$ .

- 10 La première compositions comprend en outre un support. Comme support, on peut mettre en œuvre tout support poreux utilisable dans le domaine de la catalyse. Il est préférable que ce support présente une inertie chimique vis à vis des éléments manganèse et A suffisante pour éviter une réaction substantielle d'un ou de ces éléments avec le support qui serait susceptible de gêner la création d'une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.

Toutefois, dans le cas d'une réaction entre le support et ces éléments, il est possible de mettre en œuvre des quantités plus importantes de manganèse et d'élément A pour obtenir la liaison chimique recherchée entre ces éléments.

- 20 Plus particulièrement, le support est à base d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

- On peut mentionner notamment pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A-605274 et EP-A735984 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut plus particulièrement utiliser les supports à base d'oxyde de cérium et de zirconium dans lesquels ces oxydes sont présents dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

- Pour ces mêmes supports, on peut aussi utiliser ceux qui se présentent sous forme d'une solution solide. Dans ce cas, les spectres en diffraction X du support révèlent au sein de ce dernier l'existence d'une seule phase homogène. Pour les supports les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérique  $CeO_2$  cubique cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique



pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

On peut encore mentionner pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium à base de ces deux oxydes et en outre d'oxyde de scandium ou d'une terre rare autre que le cérium, et notamment ceux décrits dans la demande de brevet WO 97/43214 dont l'enseignement est incorporé ici. Cette demande décrit en particulier des compositions à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde d'yttrium, ou encore, outre l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium à base d'au moins un autre oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares à l'exception du cérium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

Ces compositions présentent une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m<sup>2</sup>/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d.o<sub>2</sub>/g.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le support est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice. Des supports de ce type sont décrits dans les demandes de brevets EP-A-207857 et EP-A-547924 dont l'enseignement est incorporé ici.

La teneur totale en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peut varier dans de larges proportions. La teneur minimale est celle en deçà de laquelle on n'observe plus d'activité d'adsorption des NO<sub>x</sub>. Cette teneur peut être comprise notamment entre 2 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%, cette teneur étant exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase active.

Les teneurs respectives en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être notamment égale à, ou proche de celle en alcalin ou alcalino-terreux.

On peut préparer la première composition du composé de l'invention par un procédé dans lequel on met en contact le support avec le manganèse et au moins un autre élément A ou avec des précurseurs du manganèse et d'au moins un autre élément A et où on calcine l'ensemble à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.

Une méthode utilisable pour la mise en contact précisée est l'imprégnation. On forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés des éléments de la phase supportée.

- 5 A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

- 10 On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

- 15 Il peut être avantageux d'effectuer le dépôt des éléments de la phase active en deux étapes. Ainsi, on peut avantageusement déposer le manganèse dans un premier temps puis l'élément A dans un deuxième.

Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser un support qui n'a pas encore été calciné préalablement à l'imprégnation.

- 20 Le dépôt de la phase active peut aussi se faire par atomisation d'une suspension à base de sels ou de composés des éléments de la phase active et du support. On calcine ensuite le produit atomisé ainsi obtenu.

La calcination se fait, comme indiqué plus haut, à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.

- 25 Cette température varie suivant la nature de l'élément A mais, dans le cas d'une calcination sous air, elle est généralement d'au moins 600°C plus particulièrement d'au moins 700°C, elle peut être notamment comprise entre 800°C et 850°C.

- 30 Des températures supérieures ne sont généralement pas nécessaires dans la mesure où la liaison chimique entre le manganèse et l'élément A est déjà formée mais par contre elles peuvent entraîner une diminution de la surface spécifique du support susceptible de diminuer les propriétés catalytiques de la composition.

La durée de la calcination dépend notamment de la température et elle est fixée aussi de manière à être suffisante pour créer une liaison chimique des éléments.

La seconde composition du composé de l'invention va maintenant  
5 être décrite.

Cette composition comporte aussi un support et une phase active.

Ce qui a été dit plus haut au sujet de la phase active de la première composition s'applique aussi ici, notamment en ce qui concerne la nature des éléments de cette phase et leur quantité. Ainsi, l'élément B peut être plus parti-  
10 culièrement le sodium, le potassium ou le baryum.

La phase active de la seconde composition peut être aussi à base de manganèse et d'au moins une terre rare. Cette terre rare peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, le terbium, le gadolinium, le samarium, le néodyme et le praséodyme.

La teneur totale en manganèse, alcalin, alcalino-terreux ou en terre rare peut varier entre 1 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Cette teneur est exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase supportée. Les teneurs res-  
15 pectives en manganèse, alcalin, alcalino-terreux ou en terres rares peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être no-  
20 tamment égale à, ou proche de celle en élément B.

Comme indiqué plus haut, une caractéristique de la seconde composition est qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 80m<sup>2</sup>/g après calcination 8 heures à 800°C. Plus particulière-  
25 ment, cette surface spécifique est d'au moins 100m<sup>2</sup>/g après calcination 8 heures à 800°C.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le  
30 périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Cette caractéristique de surface est obtenue par le choix d'un support convenable, présentant notamment une surface spécifique suffisamment élevée.

Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les aluminés issues de la déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, e/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspo-

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout  
10 particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

La préparation de l'alumine stabilisée se fait d'une manière connue en soi, notamment par imprégnation de l'alumine par des solutions de sels, comme les nitrates, des éléments stabilisants précisés ou encore par coséchage d'un précurseur d'alumine et de sels de ces éléments puis calcination.

15 On peut citer par ailleurs une autre préparation de l'alumine stabilisée dans laquelle la poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium est soumise à une opération de mûrissement en présence d'un agent stabilisant constitué par un composé du lanthane et, éventuellement, un composé du néodyme, ce composé pouvant  
20 être plus particulièrement un sel.

Le mûrissement peut se faire par mise en suspension de l'alumine dans l'eau puis chauffage à une température comprise par exemple entre 70 et 110°C. Après le mûrissement, l'alumine est soumise à un traitement thermique.

Une autre préparation consiste en un type de traitement similaire  
25 mais avec le baryum.

La teneur en stabilisant exprimée en poids d'oxyde de stabilisant par rapport à l'alumine stabilisée est comprise généralement entre 1,5 et 15%, plus particulièrement entre 2,5 et 11%.

Le support peut aussi être à base de silice.

30 Il peut aussi être à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%. Cette proportion peut être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 10%. Un tel support est décrit notamment dans la demande de brevet WO 99/01216 dont l'enseignement est incorporé ici.

Comme autre support convenable, on peut utiliser ceux à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ces oxydes pouvant se présenter sous la forme d'un oxyde mixte ou d'une solution solide de l'oxyde de zirconium dans l'oxyde de cérium ou réciproquement. Ces supports sont obtenus par un premier type de procédé qui comprend une étape dans laquelle on forme un mélange comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoxylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2. Le mélange imprégné est ensuite calciné.

Le composé alcoxylé peut être choisi notamment parmi les produits de formule (2)  $R1-((CH_2)_x-O)_n-R2$  dans laquelle R1 et R2 représentent des groupes alkyles linéaires ou non, ou H ou OH ou Cl ou Br ou I; n est un nombre compris entre 1 et 100; et x est un nombre compris entre 1 et 4, ou encore ceux de formule (3)  $(R3,R4)-\varnothing-((CH_2)_x-o)_n-OH$  dans laquelle  $\varnothing$  désigne un cycle benzénique, R3 et R4 sont des substituants identiques ou différents de ce cycle et représentent l'hydrogène ou des groupes alkyles linéaires ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n étant définis comme précédemment; ou encore ceux de formule (4)  $R4O-((CH_2)_x-O)_n-H$  où R4 représente un groupe alcool linéaire ou non, ayant de 1 à 20 atomes de carbone; x et n étant définis comme précédemment; et ceux de formule (5)  $R5-S-((CH_2)_x-O)_n-H$  où R5 représente un groupe alkyle linéaire ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n étant définis comme précédemment.

On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/16472 dont l'enseignement est incorporé ici.

Ces supports peuvent être aussi obtenus par un second type de procédé qui comprend une étape dans laquelle on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base e/ou d'un agent oxydant.

Comme tensioactifs anioniques on peut utiliser plus particulièrement les carboxylates, les phosphates, les sulfates et les sulfonates. Parmi les tensioactifs non ioniques on peut utiliser de préférence les alkyl phénols éthoxylés et les amines éthoxylées.

La réaction entre les sels de zirconium et de cérium peut se faire en chauffant la solution contenant les sels, il s'agit alors d'une réaction de thermo-hydrolyse. Elle peut aussi se faire par précipitation en introduisant une base dans la solution contenant les sels.

5            On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/45212 dont l'enseignement est incorporé ici.

La préparation de la seconde composition peut se faire avec les mêmes méthodes que celles qui ont été données plus haut pour la première. On notera qu'après la mise en contact du support avec les éléments de la  
10 phase active, on calcine l'ensemble à une température suffisante pour que ces éléments soient présents sous forme d'oxydes. Généralement, cette température est d'au moins 500°C, plus particulièrement d'au moins 600°C.

Le composé de l'invention tel que décrit plus haut se présente sous forme d'une poudre mais il peut éventuellement être mise en forme pour se  
15 présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

L'invention concerne aussi un système, utilisable pour le piégeage des NO<sub>x</sub>, qui comprend un revêtement (washcoat) à propriétés catalytiques et incorporant le composé selon l'invention, ce revêtement étant déposé sur un  
20 substrat du type par exemple monolithe métallique ou céramique.

Ce système peut se présenter sous différents modes de réalisation.

Selon un premier mode, le système comprend un substrat et un revêtement constitué par deux couches superposées. Dans ce cas, la première couche contient la première composition du composé et la seconde couche  
25 contient la seconde composition.

L'ordre des couches peut être quelconque, c'est à dire que la couche interne en contact avec le substrat peut contenir soit la première soit la seconde composition, la couche externe déposée sur la première contenant alors l'autre composition du composé.

30            Selon un second mode de réalisation, le composé est présent dans le revêtement sous la forme d'une couche unique qui comprend dans ce cas les deux compositions précisées, sous la forme d'un mélange, obtenu par exemple par mélange mécanique.

Un troisième mode de réalisation est envisageable. Dans ce cas, le système comprend deux substrats juxtaposés, chaque substrat comprenant un revêtement.

Le revêtement du premier substrat contient la première composition  
5 et le revêtement du second substrat contient la seconde composition.

L'invention concerne par ailleurs l'utilisation d'un composé tel que décrit plus haut dans la fabrication d'un tel système.

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est composée de la manière suivante.

10 **Métaux précieux** : Groupe VIII du tableau périodique Pt; Pd et Rh avec des teneurs :

Pt : de 0,03 à 4 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 1,9 g/l

Pd : de 0,03 à 5,6 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 4 g/l

Rh: de 0,03 à 1,2 g/l, préférentiellement entre 0,07 et 0,6 g/l.

15 La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est optimisée par les associations suivantes sur un même catalyseur : Pt/Rh, Pd/Rh et Pt/Pd/Rh.

Les métaux précieux peuvent être déposés sur le monolithe déjà enduit de support ou "washcoat", ensemble ou successivement et de préférence  
20 dans certaines couches, s'il s'agit de technologie multicouches.

Dans ce dernier cas, au moins une couche de support ou "washcoat" peut ne supporter aucun des métaux précieux précités, les autres couches pouvant en supporter entre un et trois avec des teneurs et des proportions différentes.

25 Ils peuvent aussi être déposés préalablement à l'enduction sur au moins une des poudres du support.

Le même support peut être imprégné de plusieurs métaux précieux, soit séparément (par exemple le premier métal est imprégné sur une fraction du support et le deuxième métal, sur la fraction restante du même support), soit ensemble ou successivement sur la même partie du support.  
30

**Supports** : Ils sont de deux types :

Parmi les oxydes réfractaires connus de l'homme de l'art pour ce type d'application, on utilise préférentiellement l'alumine : entre 20 et 250 g/l et de préférence entre 50 et 150 g/l.

5 L'alumine gamma est utilisée de préférence, mais aussi de l'alumine alpha, delta, etha, kappa et theta peuvent aussi être présentes sur le support avec une surface spécifique de 1 à 300 m<sup>2</sup>/g et de préférence entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g.

Cette alumine peut être stabilisée thermiquement par ajout d'un ou de plusieurs dopants tels que les oxydes de métaux alcalino-terreux, de préférence 10 Ba et Sr ou les oxydes de terres rares, de préférence le La et Ce.

La teneur totale de ces dopants est comprise entre 1 et 15% en poids de préférence entre 3 et 10%.

#### Constituants de stockage d'oxygène.

15 La teneur de ces constituants est comprise entre 10 et 200 g/l, de préférence entre 20 et 100 g/l d'oxydes Cérium ou de Ce-Zr préformés pouvant être dopés. Ces oxydes peuvent contenir entre 10 et 90% en poids d'oxyde de Ce et de 10 à 90% d'oxyde de Zr et entre 1 et 20% de dopants. Les dopants possibles sont de préférence des oxydes de terres rares, de préférence La, Pr, Nd, ainsi que l'Yttrium. Plusieurs dopants ou promoteurs peuvent se trouver pré-  
20 sents dans le même oxyde de Ce-Zr.

Plusieurs oxydes de Ce-Zr de compositions différentes peuvent se retrouver dans une même technologie et dans le cas d'une technologie multicouche, chaque couche peut en contenir plusieurs, de compositions différentes, aussi bien à l'intérieur d'une même couche qu'entre les différentes couches.

25 D'autre part, au moins une des couches peut ne pas contenir ce type de composé.

#### \* Eléments fixateurs de H<sub>2</sub>S :

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies contient 0 à 50 g/l maximum, de préférence entre 10 et 30 g/l de tels éléments fixateurs.

30 Les oxydes préférés pour cette fonction sont les oxydes de Ni, Cu et Mn et peuvent être utilisés seuls ou en association, tels quels ou déposés sur un ou plusieurs supports précités, mais aussi sur l'oxyde de cerium.

Ces composés peuvent être enduits dans une couche spécifique ne comportant pas de métaux précieux.



La fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC, telle que décrites ci-dessus peut être déposée sous la forme d'une monocouche ou sous forme multicouche sur un substrat.

Le produit piège à  $\text{NO}_x$  tel que décrit ci-dessus peut être déposé sous la forme d'une monocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou alors combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies TWC puis déposé.

Une combinaison de type sandwich de ces deux fonctions est également envisageable. Elle peut être réalisée par dépôt de chacune de ces fonctions sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

Le produit catalyseur trois voies peut être également ajouté à chacune des deux compositions pièges à  $\text{NO}_x$ , déposées chacune sur un substrat différent, lesdits substrats pouvant être juxtaposés.

Les deux fonctions piège à  $\text{NO}_x$  et réduction et/ou catalyseur trois voies telles que décrites précédemment sont déposées sur le même substrat à canaux parallèles, préférentiellement un substrat en cordiérite dans les proportions suivantes :

- piège à  $\text{NO}_x$  de 25 à 500 g/l préférentiellement entre 100 et 300 g/l,
- réduction et/ou catalyseur trois voies de 25 à 300 g/l préférentiellement de 50 à 150 g/l,
- soit une charge totale de 50 à 800 g/l.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote mettant en œuvre le composé de l'invention.

Les gaz susceptibles d'être traités dans le cadre de la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

Le composé de l'invention fonctionne comme pièges à  $\text{NO}_x$  lorsqu'il est mis en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stœchiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant

un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique  $\lambda = 1$ , c'est à dire les gaz pour lesquels la valeur de  $\lambda$  est supérieure à 1.

La valeur  $\lambda$  est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De  
5 tels gaz peuvent être ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) par exemple d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette  
10 teneur pouvant par exemple se situer entre 5% et 20%.

**Exemples :**

On va donner ci-après des exemples de réalisation d'une formulation présentant des propriétés de piège à  $\text{NO}_x$  et de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.

15 **Exemple 1:**

La fonction piège à  $\text{NO}_x$  est constituée d'une composition à base de (K-Mn) supportée sur une composition à base de (Ce-Zr-La) et d'une composition à base de (K-Mn) supportée sur une composition à base de Al 203-Ce, le tout dénommé ci-après piège à  $\text{NO}_x$  et enduit sur un substrat à canaux parallèles  
20 du type cordiélite avec une charge de 200 g/l.

La fonction de catalyseur trois voies TWC est constituée de la manière suivante :

- dépôt de 0,56% de Rh sur un support d'oxyde de Ce-Zr présentant une structure solide avec 20% de cérium et 80% de zircone et mélange : charge  
25 25 g/l.

- dépôt de 0,56% de Pd sur un support en Al203 stabilisé par un dopant Ba : charge de 125 g/l.

La formulation suivant l'invention présente donc une composition totale de 350 g/l de phase active sur un substrat céramique en cordiélite, décomposée en 200 g/l de fonction piège à  $\text{NO}_x$  et 150 g/l de fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.  
30

La formulation ainsi décrite a été enduite sous la forme d'une monocouche sur ledit substrat en cordiélite avec une charge de phase active de 350 g/l.

17

Le catalyseur ainsi obtenu est vieilli à 875°C durant 6h sous une composition rédox (CO, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O).

Les résultats d'évaluation obtenus lors des tests catalytiques sont les suivants :

5

Tests catalytiques des fonctions de catalyseur trois voies TWC

Test de température d'amorçage

La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de température d'amorçage est donnée dans le tableau I.

10

**TABLEAU I**

Composition du gaz testé.

Test réalisé par balayage thermique entre 200 et 450°C

COMPOSANT	unité	richesse	
		0,9800	1,0200
CO <sub>2</sub>	%	14	14
H <sub>2</sub> O	%	10	10
CO	%	0,4	1,4
O <sub>2</sub>	%	0,775	0,484
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ppm	375	375
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ppm	125	125
NO	ppm	950	950
N <sub>2</sub>	%	74,68	73,97

15

VVH= 70 000 h<sup>-1</sup>

vitesse volumique horaire

20

## Résultats de tests d'amorçage

T° d'amorçage (R=1,02)

	CO	HC	NO <sub>x</sub>
Piège à NO <sub>x</sub> seul	n(*)	n(*)	n(*)
5 TWC seul 310°C	310°C	304°C	331°C
Invention	294°C	299°C	294°C
n(*) non mesurable			

Test de richesse

- 10 La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de richesse est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II

Composition du gaz testé.

- 15 Test effectué à une température de 465°C.  
Richesse variant entre 1,04 et 0,97.

COMPOSANT	unité	teneurs
CO <sub>2</sub>	%	14
H <sub>2</sub> O	%	10
CO	%	1,4
O <sub>2</sub>	%	0,085 à 1,46
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ppm	375
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ppm	125
NO	ppm	950
N <sub>2</sub>	%	74,37 à 72,995

VVH= 70 000 h<sup>-1</sup>

- 20 perturbation fréquence 0,5 Hertz  
amplitude +/-3%

## Résultats

		% de conversion au point d'isoconversion		
		CO	HC	NO <sub>x</sub>
Piège à NO <sub>x</sub> seul		n(*)	n(*)	n(*)
5	TWC seul	97,6	99,1	97,6
	Invention	99,8	99,7	99,8
n(*) non mesurable				

Tests catalytiques des fonctions piège à NO<sub>x</sub> :

10

conditions expérimentales : ... VVh = 70.000 h<sup>-1</sup>, 10%H<sub>2</sub>O, 500 ppm NO, 10%O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>

## Résultats

15

		NO <sub>x</sub> piégé en mg/litre de catalyseur en 30 sec.			
		300°C	350°C	400°C	450°C
Piège à NO <sub>x</sub> seul		45	70	68	31
TWC seul		n(*)	9	56	60
Invention		78	140	140	104
20	n(*) non mesurable				

La composition de traitement des gaz d'échappement suivant l'invention présente vis à vis des compositions connues, les avantages suivants.

La synergie des divers constituants de la composition permet :

25 - de meilleures performances de la fonction catalyseur trois voies PWC grâce à l'optimisation des produits OSC pour le stockage de l'oxygène contenus dans le piège à NO<sub>x</sub> comme CeO<sub>2</sub> de l'exemple ou tout autre produit (Ce-Zr ...) qui élargissent la fenêtre d'activité en balayage et la conversion au point d'isoconversion PI.

30 - de meilleures performances en capacité de stockage de NO<sub>x</sub> en grammes par litre de catalyseur ainsi que l'élargissement de la fenêtre de température par l'utilisation optimale des métaux précieux contenus dans la fonction de catalyseur trois voies TWC qui favorise la transformation de NO en NO<sub>2</sub> de préférence à basse température.

Du fait de l'augmentation des performances, il est possible de réduire de façon significative le volume catalytique ou le nombre de pots catalytiques.

Elle assure un meilleur traitement des NO<sub>x</sub> (réduction) désorbés par le piège à NO<sub>x</sub> du fait de la proximité de la fonction réduction incorporée qui est

5 déposée sur le même substrat.

**REVENDICATIONS**

1. Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres comprenant des moyens absorbant les NO<sub>x</sub> présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO<sub>x</sub> absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO<sub>x</sub> comprennent une association :

- d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés,

- d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 80 m<sup>2</sup>/g après une calcination de 8 heures à 800°C, et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée aux moyens absorbant les NO<sub>x</sub>.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde composition présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g après calcination 8 heures à 800°C.

3. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les éléments A et B sont choisis parmi le potassium, le sodium et le baryum.

4. Composition suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support de la seconde composition est à base d'alumine ou d'alumine stabilisée par du silicium, du zirconium, du baryum ou une terre rare.

5. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support de la seconde composition est à base de silice.

6. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support de la seconde composition est à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%.

7. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support de la seconde composition est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on forme un mélange comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoxylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2.

8. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le support de la seconde composition est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base et/ou d'un agent oxydant.

9. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support de la première composition est à base d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

10. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support de la première composition est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice.

11. Composition suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les  $\text{NO}_x$  sous une même formulation catalytique.

12. Composition suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les  $\text{NO}_x$  sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.

13. Composition suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies comprend sur un même catalyseur :

- un ou plusieurs métaux précieux Pt, Pd, Rh,
- des supports, oxydes réfractaires de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé ou non par des éléments alcalino-terreux, de préférence Ba, Sr ou des oxydes de terres



5 rares, et/ou des oxydes de type  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou Ce-Zr préformés pouvant être dopés préférentiellement par des oxydes de terres rares et/ou d'Yttrium et/ou des oxydes stockeurs d'oxygène préférentiellement  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ou des oxydes de Ce-Zr préformés pouvant être dopés préférentiellement par des oxydes de terres  
10 rares et/ou d'Yttrium, et/ou des éléments fixateurs de  $\text{H}_2\text{S}$  parmi les éléments ou oxydes de Ni, Mn, Cu.

14. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC est déposée sous la forme d'une monocouche ou sous une forme multi-  
10 couche sur un substrat, tandis que le produit piège à  $\text{NO}_x$  est déposé sous la forme d'une monocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou bien combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies puis déposé sur ledit substrat.

15. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies et le produit piège à  $\text{NO}_x$  forment une combinaison de type sandwich par dépôt sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

16. Composition suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies et chacune des compositions pièges à  $\text{NO}_x$  forment une combinaison.

17. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que les deux combinaisons sont déposées sur le même substrat.

18. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que chaque combinaison est déposée sur un substrat séparé, les deux substrats étant ensuite juxtaposés.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No  
PCT/FR 00/01208

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/94 B01J35/00 B01J23/34 B01J23/656

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 114424 A (ISUZU CERAMICS RES INST CO LTD), 27 April 1999 (1999-04-27) abstract ---	1,3,11, 13,14
A	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 March 1997 (1997-03-21) claims 1-3,7,12-14 ---	1,7, 11-15
A	EP 0 613 714 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;CATALER IND CO (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 7 September 1994 (1994-09-07) claims 2,5 --- -/--	1,3,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/01208

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 March 1997 (1997-03-26) column 1, line 45 - line 50 ---	1,3
A	DE 44 03 367 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 25 August 1994 (1994-08-25) abstract; examples 99-101 ---	1,9
A	DE 197 24 545 A (BASF AG ; DAIMLER BENZ AG (DE)) 24 December 1998 (1998-12-24) claims 1,2 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/FR 00/01208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11114424 A	27-04-1999	CN 1239444 T EP 0968763 A WO 9919060 A	22-12-1999 05-01-2000 22-04-1999
FR 2738756 A	21-03-1997	AU 7088196 A BR 9610631 A CA 2230714 A CN 1200053 A EP 0861116 A WO 9710892 A JP 11500354 T	09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 27-03-1997 12-01-1999
EP 0613714 A	07-09-1994	JP 7051544 A JP 6262040 A US 5911960 A	28-02-1995 20-09-1994 15-06-1999
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A JP 9112252 A	17-11-1998 28-04-1997
DE 4403367 A	25-08-1994	JP 7088363 A US 6068824 A	04-04-1995 30-05-2000
DE 19724545 A	24-12-1998	WO 9856492 A EP 0989903 A	17-12-1998 05-04-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/01208

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 B01D53/94 B01J35/00 B01J23/34 B01J23/656		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01D B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 juillet 1999 (1999-07-30) & JP 11 114424 A (ISUZU CERAMICS RES INST CO LTD), 27 avril 1999 (1999-04-27) abrégé	1,3,11, 13,14
A	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 mars 1997 (1997-03-21) revendications 1-3,7,12-14	1,7, 11-15
A	EP 0 613 714 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;CATALER IND CO (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 7 septembre 1994 (1994-09-07) revendications 2,5	1,3,12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 31 juillet 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/08/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Faria, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande internationale No  
PCT/FR 00/01208

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) colonne 1, ligne 45 - ligne 50 ---	1,3
A	DE 44 03 367 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 25 août 1994 (1994-08-25) abrégé; exemples 99-101 ---	1,9
A	DE 197 24 545 A (BASF AG ; DAIMLER BENZ AG (DE)) 24 décembre 1998 (1998-12-24) revendications 1,2 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

ande internationale No

PCT/FR 00/01208

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11114424 A	27-04-1999	CN 1239444 T	22-12-1999
		EP 0968763 A	05-01-2000
		WO 9919060 A	22-04-1999
FR 2738756 A	21-03-1997	AU 7088196 A	09-04-1997
		BR 9610631 A	16-03-1999
		CA 2230714 A	27-03-1997
		CN 1200053 A	25-11-1998
		EP 0861116 A	02-09-1998
		WO 9710892 A	27-03-1997
		JP 11500354 T	12-01-1999
EP 0613714 A	07-09-1994	JP 7051544 A	28-02-1995
		JP 6262040 A	20-09-1994
		US 5911960 A	15-06-1999
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A	17-11-1998
		JP 9112252 A	28-04-1997
DE 4403367 A	25-08-1994	JP 7088363 A	04-04-1995
		US 6068824 A	30-05-2000
DE 19724545 A	24-12-1998	WO 9856492 A	17-12-1998
		EP 0989903 A	05-04-2000